

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323052

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C08L 27/16

C08J 5/18

C08K 5/42

G02B 6/00

G03G 15/02

(21)Application number : 11-063378

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1999

(72)Inventor : KITAMURA HIDEKI
MATSUNAGA SATORU
TERAMOTO KAKICHI

(30)Priority

Priority number : 10 82748

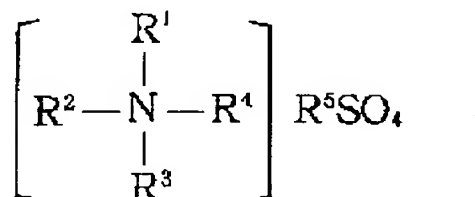
Priority date : 12.03.1998

Priority country : JP

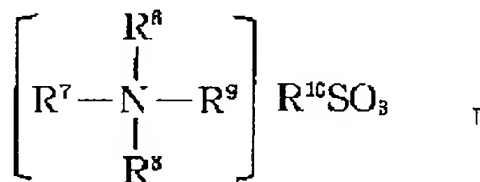
(54) POLY(VINYLIDENE FLUORIDE)-BASED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare the subject composition excellent in transparency and semiconductivity, hardly causing the change in volume resistivity and surface resistivity due to atmospheric humidity change and useful for an electrification member for an electrophotographic copier, etc., by adding a specific quaternary ammonium salt to poly(vinylidene fluoride)-based resin at the specific content ratio.



SOLUTION: This composition is prepared by blending (A) 100 pts.wt. poly(vinylidene fluoride)-based resin [pref. poly(vinylidene fluoride) homopolymer] and (B) 0.03-10 pts.wt. quaternary ammonium compound (pref. tetrabutylammonium hydrogensulfate:) selected from a group consisting of (i) an alkyl quaternary ammonium sulfate of formula I (wherein, R1 to R4 are each an alkyl; R5 is an alkyl or the like) and (ii) an alkyl quaternary ammonium sulfite of formula II (wherein, R6 to R9 are each an alkyl; R10 is an alkyl or the like). The composition is useful as an electrification-controlling material for an electronic part-packaging material, wallpaper, an antistatic partition, etc.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323052

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 27/16

C 0 8 L 27/16

C 0 8 J 5/18

C E W

C 0 8 J 5/18

C E W

C 0 8 K 5/42

C 0 8 K 5/42

G 0 2 B 6/00

3 8 6

G 0 2 B 6/00

3 8 6

G 0 3 G 15/02

1 0 1

G 0 3 G 15/02

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-63378

(22) 出願日 平成11年(1999)3月10日

(31) 優先権主張番号 特願平10-82748

(32) 優先日 平10(1998)3月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72) 発明者 北村 秀樹

茨城県新治郡玉里村上玉里18-13 呉羽化

学工業株式会社樹脂加工技術センター内

(72) 発明者 松永 悟

茨城県新治郡玉里村上玉里18-13 呉羽化

学工業株式会社樹脂加工技術センター内

(72) 発明者 寺本 嘉吉

茨城県新治郡玉里村上玉里18-13 呉羽化

学工業株式会社樹脂加工技術センター内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物

(57) 【要約】

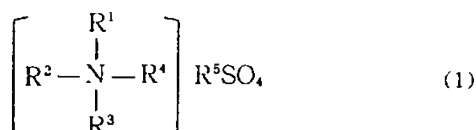
【課題】 $10^5 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で所望の体積抵抗率を安定して均一に精度よく発揮することができ、環境湿度変化による体積抵抗率と表面抵抗率の変化が小さいポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を提供すること。また、高い光線透過率と低い曇価を有する透明性に優れたポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を提供すること。さらに、このような半導電性及び、または透明性に優れた樹脂組成物を用いて、各種成形物を提供すること。

【解決手段】 ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、アルキル四級アンモニウム硫酸塩及びアルキル四級アンモニウム亜硫酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を0.03～10重量部の割合で含有するポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

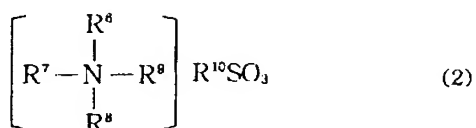
【請求項1】 ポリフッ化ビニリデン系樹脂(A) 100重量部に対して、式(1)

【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一または相異なるアルキル基であり、 R^5 は、アルキル基、フルオロアルキル基、または水素原子である)で表されるアルキル四級アンモニウム硫酸塩(B1)、及び式(2)

【化2】



(式中、 $R^6 \sim R^9$ は、互いに同一または相異なるアルキル基であり、 R^{10} は、アルキル基、フルオロアルキル基、または水素原子である)で表されるアルキル四級アンモニウム亜硫酸塩(B2)からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物(B)を0.03~10重量部の割合で含有するポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物。

【請求項2】 ポリフッ化ビニリデン系樹脂(A)が、*

$$R_\alpha = D_\alpha / (D_\alpha + D_\beta)$$

で定義される吸光度比 R_α が0~0.8の範囲内である請求項1記載のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物。

【請求項10】 示差走査熱量計を使用して、昇温開始温度30℃、昇温速度10℃/分の条件で測定した際に、185~200℃の温度範囲内に少なくとも一つの吸熱ピークを示す請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項11】 電子写真装置または静電記録装置の帯電部材に用いられる樹脂材料である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項12】 請求項1乃至11のいずれか1項に記載のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなる成形物。

【請求項13】 シート、ファイバー、または射出成形物である請求項12記載の成形物。

【請求項14】 荷電制御部材である請求項12記載の成形物。

【請求項15】 荷電制御部材が、電子写真装置または静電記録装置における半導電性部材である請求項14記載の成形物。

【請求項16】 半導電性部材が、ヤング率1.0GPa以上のフィルムまたはシート状部材である請求項15記載の成形物。

【請求項17】 半導電性部材が、ポリフッ化ビニリデ

*フッ化ビニリデンのホモポリマーである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 ポリフッ化ビニリデン系樹脂(A)が、フッ化ビニリデンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 フッ化ビニリデン共重合体が、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、またはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体である請求項3記載の樹脂組成物。

【請求項5】 アルキル四級アンモニウム硫酸塩(B1)が、アルキル四級アンモニウム硫酸水素塩である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項6】 アルキル四級アンモニウム硫酸水素塩が、テトラブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェートである請求項5記載の樹脂組成物。

【請求項7】 曇価が40%以下である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項8】 体積抵抗率が $1.0^8 \sim 1.0^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項9】 5.31 cm^{-1} における赤外線吸収スペクトルの吸光度を D_α とし、 5.11 cm^{-1} における赤外線吸収スペクトルの吸光度を D_β としたとき、式(1)

【数1】

$$(1)$$

ン系樹脂組成物から形成された表面層を有するロール状部材である請求項14記載の成形物。

【請求項18】 荷電制御部材が、電子部品包装材料、壁紙、OA機器外装材、帯電防止の間仕切り、または粉体塗装材の搬送チューブである請求項14記載の成形物。

【請求項19】 光学部材である請求項12記載の成形物。

【請求項20】 光学部材が、光ファイバー、光ファイバーの鞘成分、光学レンズ、窓ガラス、窓ガラス保護材、ディスプレイ保護材、CRT保護材、太陽電池の透光材または照明のカバーである請求項19記載の成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、半導電性及び/または透明性が要求される分野に好適に使用することができるポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物に関する。本発明の樹脂組成物は、半導電性を活かして、例えば、電子写真方式の画像形成装置における帯電ロール、転写ロール、画像ロール、帯電リット、除電リットなどの荷電制御部材(半導電性部材)の少なくとも表面層を形成する樹脂材料として好適である。また、本発明の樹

脂組成物は、制電性、帯電防止性、塵埃吸着防止性などを活かした用途、例えば、電子部品包装材（例えば、フィルム、袋、容器）、壁紙、OA機器外装材、帯電防止の間仕切りなどの荷電制御部材として好適である。

【0002】本発明において、半導電性の樹脂組成物とは、体積抵抗率が絶縁体と金属導体との中間に位置する樹脂材料を意味し、より具体的に、 $10^5 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の体積抵抗率を有する樹脂組成物を意味する。本発明の樹脂組成物は、透明性（高い光線透過率と低い曇価）を活かした用途として、光ファイバーやレンズ、太陽電池の透光材、照明のカバーなどの光学部材用の樹脂材料として好適に使用される。本発明の樹脂組成物は、半導電性と透明性の両方の特性を活かして、塵埃吸着防止性の窓ガラスやディスプレイの保護材などの光学部材にも好適に使用される。

【0003】

【従来の技術】電気・電子機器の分野において、半導電性材料として、体積抵抗率が精密に制御された樹脂材料が求められている。例えば、電子写真方式の複写機やファクシミリ、レーザービームプリンターなどの画像形成装置（電子写真複写機、静電記録装置など）においては、帯電、露光、現像、転写、定着、除電の各工程を経て画像が形成されている。これら各工程で使用される各種部材を形成するには、体積抵抗率を精密に制御された樹脂材料が必要である。

【0004】このような画像形成装置に装着されている帯電ロールまたはベルト、転写ロールまたはベルト、現像ロール、トナー層厚規制ブレードなどには、少なくともその表面層が半導電性であること、具体的には、 $10^5 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の所望の体積抵抗率を有することが要求されている。例えば、帯電ロールまたはベルトを用いた帯電方式では、電圧を印加した帯電ロールまたはベルトを感光体ドラムに接触させて、感光体ドラム表面に直接電荷を与え、一様かつ均一に帯電させている。現像ロールを用いた現像方式では、現像ロールとトナー供給ロールとの間の摩擦力により、トナーを現像ロールの表面に帯電状態で吸着させ、これをトナー層厚規制ブレードで均一にならした後、感光体ドラム表面の静電潜像に対して電気吸引力により飛翔させて現像している。転写ロールまたはベルトを用いる転写方式では、転写ロールまたはベルトにトナーと逆極性の電圧を印加して電界を発生させ、該電界によって生ずる電子吸引力によって感光体上のトナーを転写材上に転写させている。

【0005】したがって、画像形成装置における帯電ロールやベルトなどの荷電制御部材には、適度の範囲の低い体積抵抗率を有することが要求される。また、その体積抵抗率は、均一であることが必要であり、均所的に体積抵抗率が異なると、高品質の画像を得ることができない。例えば、帯電ロールまたはベルトの体積抵抗率が均一でなければ、感光体表面を一様かつ均一に帯電させる

ことができず、画像の品質が低下する。さらに、これらの部材には、湿度の変化によって、体積抵抗率や表面抵抗率があり変化しないことが望まれる。通常の使用環境下での湿度変化によって、荷電制御部材の体積抵抗率や表面抵抗率が大幅に変化すると、安定して高品質の画像を得ることができない。

【0006】また、樹脂材料から形成されているOA機器の外装材や部品などは、塵埃やトナーなどを吸引すると、外観を損ねたり、故障の原因となる。電子工業における半導体デバイスやLSIなどの製造工程で使用される樹脂製の装置や部品、ICやLSIなどの電子部品を包装するためのフィルムや袋、容器は、静電気の発生により塵埃を吸着すると、電子部品の品質を損なう。そのため、これらの用途、特にその表層材に使用される樹脂材料には、 $10^5 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の体積抵抗率を付与して、荷電制御性を持たせることが求められている。

【0007】従来、ポリフッ化ビニリデン系樹脂やその成形品の電気抵抗（体積抵抗率）を下げる方法としては、（1）樹脂成形品の表面に有機系帯電防止剤を塗布する方法、（2）樹脂に有機系帯電防止剤を練り込む方法、（3）樹脂にカーボンブラックや金属粉などの導電性フィラーを練り込む方法、及び（4）樹脂にイオン電解質を練り込む方法が知られている。

【0008】しかしながら、（1）の方法は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が非粘着性に優れているため、成形品表面を拭いたり、洗浄したりすることによって、帯電防止剤が容易に脱落してしまう。（2）の方法では、有機系帯電防止剤として、界面活性剤や親水性樹脂を用いている。界面活性剤を用いる方法では、成形品表面から界面活性剤をブリードアウトさせることにより帯電防止性を付与する機構を採用しているため、温度や湿度などの環境の変化によって、体積抵抗率や帯電防止性が大きく変化する。また、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の長所である耐汚染性が損なわれる。親水性樹脂を用いる方法では、所望の帯電防止効果を得るには、親水性樹脂を多量に配合する必要があるため、ポリフッ化ビニリデン系樹脂本来の耐汚染性、耐候性、耐オゾン性、耐溶剤性などの物性が低下し、しかも、体積抵抗率や帯電防止性の湿度依存性が大きいという問題がある。耐汚染性や耐溶剤性は、電子写真方式の画像形成装置に配置される部材において、トナーが付着した際に、それをクリーニングする場合に求められる性質でもある。コロナ放電装置などを装着した画像形成装置は、オゾンを発生するので、耐オゾン性も部材に求められる性質である。耐候性は、屋外で使用される看板や窓ガラスの表面保護材として使用される場合に求められる性質である。

【0009】前記（3）の方法は、多くの分野で採用されている。例えば、帯電ロールは、樹脂に導電性フィラーを練り込んだ半導電性樹脂組成物を芯金上に被覆して形成されている。しかしながら、樹脂中に導電性フィラ

10

20

30

40

50

一を分散させた半導電性樹脂組成物は、一般に、体積抵抗率の分布が極めて不均一で、そのばらつきは、多くの場合、数桁に上るものであり、実用性能上問題があった。特にポリフッ化ビニリデン系樹脂は、表面エネルギーが小さいため、導電性フィラーを分散させた場合、高電圧の印加などによって導電性フィラーが樹脂中を移動し、その結果、体積抵抗率が変動してしまうという問題があった。しかも、導電性フィラーを分散させたポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、一般に耐電圧が充分ではない。高電圧を繰り返し印加する用途には必ずしも適さない。また、導電性フィラーを用いて必要とされる半導電性の水準を達成するには、その充填量を多くする必要があり、そのため、ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物の成形加工性や機械的強度が低下したり、あるいは硬度が高くなりすぎたりするという問題が生じる。さらに、導電性フィラーを分散させたポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、導電性カーボンブラックなどの導電性フィラーによって着色していることが多いため、例えば、OA機器の外装材や壁紙などの用途に適用するには不適當である。

【0010】前記(4)のイオン電解質を練り込む方法は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)がイオンの良導体であることが古くから知られていること(例えば、特開昭51-32330号公報、特開昭51-110658号公報、特開昭51-111337号公報、特開昭54-127872号公報)からみて、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に半導電性を付与するのに有効な方法であることが期待される。ところが、電解質として代表的な塩化リチウムや塩化カリウムなどの無機金属塩をポリフッ化ビニリデン系樹脂に練り込んだ樹脂組成物は、これらの無機金属塩が当該樹脂に僅しか溶解しないため、体積抵抗率を $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にするのは困難であった。また、過剰に添加した無機金属塩の凝集物がファインジュアイの原因になるなどの問題があった。この凝集物をポリフッ化ビニリデン系樹脂に溶解させるために、混練温度を上げたり、混練時間を長くしたりすると、樹脂及び/または電解質が分解して、実質的な機械物性や外観を損なう。さらに、11塩のような潮解性のある金属塩の場合、樹脂に多量に充填すると、樹脂組成物が吸湿性を持つようになるため、湿度の変化によって体積抵抗率が大きく変化したり、ブリードアウトした金属塩の潮解物により成形品の表面が白たつくという問題が生じる。

【0011】電解質の樹脂に対する溶解性を向上させるための方法として、特開昭60-177064号公報及び特開昭61-72061号公報には、例えば、カーボネートなどの極性溶剤を樹脂に含ませる方法が提案されている。しかし、この方法では、樹脂のヤング率が著しく低下したり、ブリードアウトした電解質と溶剤によって樹脂表面が白たつくなどの問題があった。

【0012】従来より、四級アンモニウム塩を樹脂の帯電防止剤として使用する方法が提案されている。例えば、特開昭46-64989号公報には、四級アンモニウム塩と樹脂とを有機溶剤に溶解した帯電防止コーティング材が開示されている。しかし、このコーティング材は、洗浄によって脱落し易く、長期間の帯電防止効果を維持するのは困難である。特開昭47-3835号公報には、四級アンモニウム塩をポリオレフィンに練り込んだ帯電防止性シートが開示されている。しかしながら、この帯電防止性シートは、四級アンモニウム塩が樹脂からブリードアウトすることによって帯電防止効果を発揮する機構であるため、温度や湿度などの環境変化によって、その導電性と帯電防止効果が大きく変化してしまう。しかも、ポリオレフィンのような極性の小さい樹脂中では、電解質がイオン化し難いため、表面抵抗率を下げることはできても、体積抵抗率は下げることはできなかった。さらに、ほとんどの四級アンモニウム塩、特にハロゲン化四級アンモニウム塩は、熱安定性に劣るため、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(この樹脂の加工温度は、220~270℃程度である)と溶融混合すると、成形品に発泡や着色などの不具合が生ずる。

【0013】また、多くの金属塩や四級アンモニウム塩は、特に高湿度環境下でブリードアウトし易く、例えば、半導体デバイスの製造工程において、制電性包装材料表面の金属不純物が製品の不良化の原因になったり、電子写真方式の画像形成装置に装着される転写ロールやバルトにおいては、樹脂中の電解質の減少によって表面層の体積抵抗値が変化し、画質が低下してしまうなど問題があった。

【0014】光学材料に関して、近年、ソフトエレクトロニクス分野では、軽くて加工性に優れた樹脂透明材料が強く求められている。しかし、光学用途に使える透明樹脂材料は、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、脂肪族環状構造を有するような一部のオレフィン樹脂などに限られていた。ところが、このような従来の樹脂を、例えば、コンパクトディスクや光磁気ディスクのピックアップレンズに用いると、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネートのような吸湿し易い樹脂は、吸湿による寸法変化や屈折率の変化が生じ、レンズの表面から進行するため、レンズ全体の特性が不均一になる。そして、それによって、レーザー光の波面が乱れ、書き込み読み取りの両方に悪影響を及ぼすという問題があった。また、自動車に搭載するコンパクトディスクプレーヤのピックアップレンズには、100~130℃、あるいはそれ以上の耐熱性が要求されるが、ポリメチルメタクリレートでは、その要求を満足させることは難しかった。

【0015】さらに、プロジェクタ、テレビやカメラなどの一般の光学系では、1枚のレンズでは、どうしても光の波長によって焦点距離差が出る色収差が生じてし

10

20

30

40

50

まうため、屈折率とアッパ数の異なる複数の材料を組み合わせて、色収差を解消する「色消し」という設計が必要となる。ガラスレンズでは、屈折率とアッパ数の異なるガラスは200種類以上に及ぶため、色消し設計は比較的容易であるが、プラスチックレンズだけを使用した場合には、前記のように使用できる透明樹脂材料は数種類しかない上に、各樹脂材料の屈折率が1.5~1.6付近に集中しているため、色消し設計が非常に難しく、この分野では、新規な透明樹脂材料が常に求められている。

【0016】光ファイバーには、石英ガラスや多成分ガラスを芯(コア)成分や鞘(クラッド)成分とするガラス系光ファイバーのほか、芯成分及び鞘成分とともにプラスチックから形成したプラスチック光ファイバーが知られている。プラスチック系光ファイバーは、ガラス系光ファイバーと比較して、製造及び取り扱いが容易で、安価であるが、その一方で、耐久性と耐熱性に劣り、伝送損失が大きいという欠点を持っていた。

【0017】ポリフッ化ビニリデン(PVDF)は、耐熱性及び耐水性に優れ、吸湿が少なく、屈折率が1.4程度で他の透明樹脂と比較して小さいことから、プラスチック系光ファイバーの鞘成分として期待されている。しかし、PVDFは、加工成形の際、結晶化によって白濁し易いため、例えば、特開昭63-22872号公報、特開平1-97901号公報、特開平5-60931号公報、特開平8-106019号公報などでは、アクリル樹脂とブレンドして透明化する方法が提案されている。ところが、PVDFとアクリル樹脂をブレンドすることにより、PVDFの特徴である耐熱性、耐水性、非吸湿性が低下し、屈折率もアクリル樹脂に近付いてしまうなどの欠点があった。さらに、樹脂としてのブレンド系は、光学的に不均一になり易く、光散乱が大きいという問題がある。

【0018】ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、優れた耐水性を活かして、事務用品、看板、建築材料などの表面保護材として使用されているが、窓ガラスやCRTの保護フィルムとして使用するには、透明性に不満があった。

【0019】ポリフッ化ビニリデン系樹脂の透明性を向上させる方法としては、従来より、KClやNaClなどの無機塩を結晶核剤として使用する方法や、実質的に半延伸のシート状または半状成形物を、冷延伸または高温高压条件下で延伸する方法が提案されている。しかし、無機塩を添加する方法は、凝集物がフィッシュアイの原因になるなどの問題があった。実質的に半延伸のシート状または半状成形物を、冷延伸または高温高压条件下で延伸する方法は、膨大な加工設備が必要であり、生産性に問題があった。また、どちらの方法も、透明性の改善効果は不十分であった。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、10⁻⁵~10⁻¹³Ω・mの範囲で所望の体積抵抗率を安定して均一に精度よく発揮することができ、環境湿度変化による体積抵抗率と表面抵抗率の変化が小さいポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を提供することにある。

【0021】また、本発明の目的は、高い光線透過率と低い曇価を有する透明性に優れたポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を提供することにある。さらに、本発明の目的は、このような半導電性及び、または透明性に優れた樹脂組成物を用いて、チューブ、シート、ファイバー、射出成形物などの半導電性及び、または透明性の各種成形物を提供することにある。

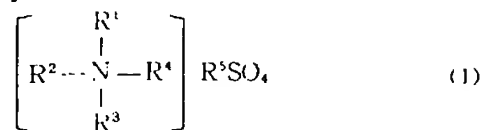
【0022】本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に、アルキル四級アンモニウムの硫酸塩または亜硫酸塩を特定の割合で添加した樹脂組成物が、透明性に優れるとともに、半導電性領域の体積抵抗率を有し、場所による体積抵抗率のバラツキがなく、しかも所望の体積抵抗率を安定して精度よく発揮することができることを見いだした。また、この樹脂組成物は、凝集物やフィッシュアイの生成がなく、添加剤のブリードアウトもない。さらに、この樹脂組成物は、加工性が良好であり、一般の溶融加工法により種々の成形品に成形することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(A)100重量部に対して、式(1)

【0024】

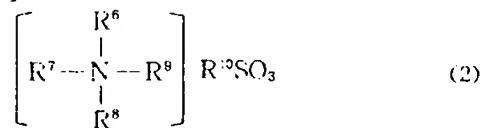
【化3】



【0025】(式中、R¹~R⁴は、互いに同一または相異なるアルキル基であり、R⁵は、アルキル基、フルオロアルキル基、または水素原子である)で表されるアルキル四級アンモニウム硫酸塩(B1)、及び式(2)

【0026】

【化4】



【0027】(式中、R⁶~R⁹は、互いに同一または相異なるアルキル基であり、R¹⁰は、アルキル基、フルオロアルキル基、または水素原子である)で表されるアルキル四級アンモニウム亜硫酸塩(B2)からなる群よ

り選ばれる少なくとも一種の化合物(B)を0.03~1.0重量部の割合で含有するポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物が提供される。また、本発明によれば、該ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなる成形物が提供される。

【0028】

【課題を解決するための手段】ポリフッ化ビニリデン系樹脂

本発明で使用するポリフッ化ビニリデン系樹脂(A)としては、フッ化ビニリデンのホモポリマー(すなわち、ポリフッ化ビニリデン:PVDF)、及びフッ化ビニリデンを主構成単位とするフッ化ビニリデンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体を挙げることができる。フッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が好適なものとして挙げられる。また、これらポリフッ化ビニリデン系樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせる使用することができる。

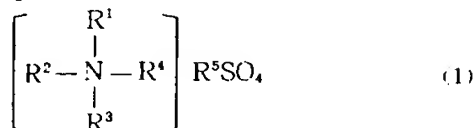
【0029】ポリフッ化ビニリデン系樹脂の中でも、耐汚染性、耐オゾン性、耐溶剤性の観点からは、フッ化ビニリデンのホモポリマーであるPVDFが好ましい。柔軟性や引き裂き強度の観点からは、フッ化ビニリデンを主構成単位とするフッ化ビニリデン共重合体を単独で、あるいはPVDFとブレンドして使用することが好ましい。接着性を向上させるには、官能基を導入したフッ化ビニリデン共重合体が好適に使用される。ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、アクリル樹脂や他のフッ素樹脂などのその他の熱可塑性樹脂を、本発明の目的を妨げない範囲内でブレンドして用いてもよい。

【0030】アルキル四級アンモニウム硫酸塩及び亜硫酸塩

本発明で使用するアルキル四級アンモニウム硫酸塩(B1)は、式(1)

【0031】

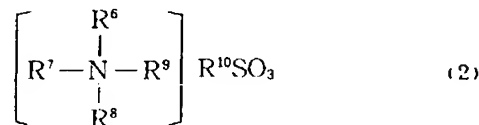
【化5】



【0032】(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一または相異なるアルキル基であり、 R^5 は、アルキル基、フルオロアルキル基、または水素原子である)で表される化合物である。本発明で使用するアルキル四級アンモニウム亜硫酸塩(B2)は、式(2)

【0033】

【化6】



【0034】(式中、 $R^6 \sim R^9$ は、互いに同一または相異なるアルキル基であり、 R^{10} は、アルキル基、フルオロアルキル基、または水素原子である)で表される化合物である。これらの化合物の中でも、安定性に優れることから、アルキル四級アンモニウム硫酸塩(B1)が好ましい。

【0035】これらの化合物(B)において、 $R^1 \sim R^4$ または $R^6 \sim R^9$ におけるアルキル基の炭素数の合計は、通常4以上であるが、好ましくは8~30、より好ましくは12~24、特に好ましくは15~20である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの短鎖アルキル基を例示することができる。 R^1 及び R^{10} がアルキル基である場合には、メチル基やエチル基などの短鎖アルキル基が代表的なものである。 R^2 及び R^{10} がフルオロアルキル基である場合には、 CF_3 、 C_2F_5 などの短鎖フルオロアルキル基が代表的なものである。

【0036】これらの化合物(B)の具体例として、例えば、 $(C_2H_5)_4N^+$ 、 $(C_3H_7)_4N^+$ 、 $(C_4H_9)_4N^+$ 、 $(C_5H_{11})_4N^+$ 等のアルキル四級アンモニウムカチオンと、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 HSO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 HSO_3^- などの硫酸または亜硫酸を含むアニオンとからなる塩を挙げることができる。これらの化合物(B)は、2種類以上のアニオン及びカチオンを組み合わせた塩であってもよい。また、四級アンモニウムが有する4つのアルキル基は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらの中でも、アルキル四級アンモニウムの硫酸水素塩が好ましく、テトラブチルアンモニウムヒドロゲンサルフェート $[(C_2H_5)_4NHSO_4]$ が特に好ましい。これらの化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。

【0037】ポリフッ化ビニリデン系樹脂は、通常、他の物質と単に溶融混合しただけでは α 型構造を呈するが、アルキル四級アンモニウムの硫酸塩または亜硫酸塩添加すると、溶融混合の過程で、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が β 型構造になる。このことから、これらの化合物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に対して、 β 型結晶核剤として作用していると考えられる。

【0038】ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物

本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(A)と前記化合物(B)とを含有する樹脂組成物である。化合物(B)の配合割合は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(A)100重量部に対して、0.03~1.0重量部の範囲内であって、好ましく

は0.05～8重量部、より好ましくは0.1～5重量部、特に好ましくは0.3～2重量部である。この配合割合が過小であると、化合物(B)の添加による改善効果が小さく、過大であると、樹脂の着色や加工時の分解発泡を生じることがある。なお、化合物(B)の好ましい配合割合は、要求される物性によって、適宜定めることができる。

【0039】特開平8-99374号公報や特開平7-28266号公報に示されているように、電子写真式複写機やレーザービーム式プリンターなどにおいて使用される転写ベルトは、弾性率の高いものが好ましい。具体的には、ベルトのヤング率が1.0GPa以上であることが好ましく、1.5GPa以上であることが特に好ましい。ところが、前記化合物(B)の添加量が多くなると、樹脂組成物から形成されたシートのヤング率が極端に低下する傾向を示す。したがって、このような樹脂組成物を電子写真方式の画像形成装置の帯電ベルトに使用すると、経時により帯電ベルトが伸びてしまい、転写工程で画像ズレが発生するという問題がある。本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を、電子写真式複写機やレーザービーム式プリンターなどにおいて転写ベルトとして使用する場合には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(A)100重量部に対する前記化合物(B)の配合割合は、0.03～5重量部が好ましく、0.1～3重量部がより好ましく、0.3～2重量部が更に好ましく、0.5～1重量部が特に好ましい。

【0040】本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を透明性が要求される分野で使用する場合、より具体的に、例えば、事務用品、OA機器、建築材料、看板の表面保護材料として使用する場合には、前記式(1)で定義される吸光度比 R_α は、0.8以下が好ましく、0.5以下がより好ましく、0.3以下がさらに好ましく、0.1以下が特に好ましい。一方、本発明の樹脂組成物を光学レンズや光ファイバー、光学フィルタなどに使用する場合には、 R_α は、0.5以下が好ましく、0.3以下がより好ましく、0.1以下がさらに好ましく、0.05以下が特に好ましい。 R_α は、所望により、0.02以下にすることが可能である。

【0041】吸光度は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(A)の単量体組成、化合物(B)の種類、化合物(B)の添加量、延伸加工の有無などによって変化する。したがって、吸光度比の調節は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(A)や化合物(B)の種類の選択、化合物(B)の添加量の調整、延伸加工条件の調整、これらの組み合わせにより、好適に行うことができる。例えば、図3に示されるように、化合物(B)の添加量を増加させれば、吸光度比が低下する。また、後記の実施例11～12に示されるように、例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物のシートを延伸すれば、吸光度比を著しく小さくすることができる。化合物(B)の添加量の調

整と延伸処理を組み合わせてもよい。吸光度比の下限は、 D_α がゼロの場合、0となる。

【0042】他の添加物

本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を透明性分野使用する場合には、他の添加物をできる限り含有させないことが望ましいが、導電性分野で使用する場合には、所望により他の添加物を含有させることができる。他の添加物としては、例えば、タルク、マイカ、シリカ、アルミナ、カオリン、フェライト、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ニッケル、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ガラス粉、石英粉末、黒鉛、無機顔料、有機金属塩、他の酸化金属などの粒状または粉末状フィラー、炭素繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素繊維、ホウ素繊維、チタン酸カリウム繊維などの繊維状フィラー；などが挙げられる。これらのフィラーは、本発明の目的を阻害しない範囲内で、使用目的に応じて適宜配合することができる。

【0043】また、ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物には、例えば、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、有機顔料、無機顔料、紫外線吸収剤、界面活性剤、無機酸、有機酸、pH調整剤、架橋剤、カップリング剤などの汎用の添加剤を、本発明の効果を阻害しない範囲内で、適宜配合することができる。

【0044】樹脂組成物の調製法、成形法、及び用途

本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物の調製法には、特に制限がなく、好適な方法としては、例えば、①ポリフッ化ビニリデン系樹脂の粉末またはペレットと、前記化合物(B)とをミキサーなどの混合機で混合する方法、②各成分を混合機で混合した後、混合物を溶融押出し法によってペレット化する方法、③各成分を水または水と水溶性溶剤との混合溶剤に溶解ないしは分散させ、ミキサーなどの混合機で混合した後、乾燥し、得られた乾燥物を溶融押出してペレット化する方法などが挙げられる。

【0045】本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、プレス成形法、溶融押出法、射出成形法、溶液流延法、塗布法などの各種成形法により、各種成形品や被覆成形品に成形加工することができる。また、ポリフッ化ビニリデン系樹脂(A)に化合物(B)を高濃度で含有させたマスターバッチを作成しておき、成形時に必要に応じた化合物(B)の濃度になるように、該樹脂で希釈してから成形加工することもできる。

【0046】本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物をシームレスロールに押出成形する場合は、連続溶融押出成形法が好ましく用いられる。シームレスロールの望ましい連続溶融押出成形法としては、1軸スクリュー押出機とスパイラル環状ダイスを用いて、ダイスのリッ

10

20

30

40

50

ブから直下に押し出し、内部冷却マンドレル方式によって内径を制御しながら引き取る方法等があげられる。本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を用いてシートを製造する場合、連続押出成形法として、1軸または2軸スクリュー押出機とダイスとを用い、熔融状態の該樹脂組成物をスクリューから直下に押し出し、冷却ドラム上にエアーナイフなどにより密着させつつ冷却固化する方法を挙げることができる。本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を熔融状態から固化させるには、冷却温度を $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内に制御することが好ましい。また、 $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内に制御することが特に好ましい。

【0047】本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、電子部品包装用の静電気防止フィルム、静電気防止容器、各種のOA機器に使用される埃吸着防止部材、除電部材、導電部材、レンズ、光学フィルター、透明フィルム、透明容器などに好適に用いられる。本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物の成形方法は、特に制限されるものではなく、射出成形や熔融押出法などの公知の成形方法により、例えば、シート状やフレイバー状に成形加工することが可能である。加工後、さらに、延伸や熱固定することも可能である。本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、それ単独で使用してもよい。また、必要に応じて他の樹脂層などと複合化させて、積層シートや複合系にして使用してもよい。

【0048】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。物性の測定法は、次のとおりである。

(1) 厚み測定

成形物の厚みは、ダイヤルゲージ厚み計（小野測器社製、商品名：DG-911）で測定した。

(2) 体積抵抗率

本発明において、体積抵抗率が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の試料は、リング状電極を有するレジシティブセル（商品名：HP16008B、ヒューレットパッカード社製、内側の電極の直径 26.0 mm 、外側の電極の内径 38.0 mm 、外側電極の外径 40.0 mm ）に荷重 7 kg でサンプルを挟み、内側電極と対向電極との間に 1 kV の電圧を1分間（厚み方向に）印加したときの体積抵抗率 ρ_v を抵抗測定器（商品名：ハイレジスタンスメータHP4339A、ヒューレットパッカード社製）で求めた。このようなリング電極法による体積抵抗率測定法の詳細は、JIS-K6911を参照することができる。本発明において、体積抵抗率が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の試料は、リング状プローブ（商品名：HRSプローブ、三菱化学社製、内側の電極の直径 5.9 mm 、外側の電極の内径 11.0 mm 、外側電極の外径 17.8 mm ）と測定ステージ（商品名：レッチャブルDL、三菱化学社製）との間に試料を挟み、約 3 kg 重の圧力で押さえ

つけつつ、プローブの内側電極と測定ステージとの間に 500 V の電圧を印加して、抵抗率測定装置（商品名：ハイトスタ1P、三菱化学社製）で体積抵抗率 ρ_v を求めた。このようなリング電極法による体積抵抗率測定法の詳細は、JIS-K6911を参照することができる。

【0049】(3) 平均値の算出

上記した厚みと体積抵抗率の測定は、これらの値を測定すべき試料の表面積 1 m^2 当たり任意に選んだ20点の測定点、もしくは任意に選んだ20個の成形物について1個につき1点（計20点）測定し、その最大値、最小値、平均値（算術平均）を求めた。

(4) ヤング率

JIS-K7113に準拠し、幅 10 mm 、長さ 100 mm の短冊型試験片を用い、引張試験機（TENSILON-RTM100型、オリエック社製）により引張速度 50 mm/分 、チャック間距離 50 mm の条件で測定した。

【0050】(5) 体積抵抗率の湿度依存性

本発明において、リング状電極を有するレジシティブセル（商品名：HP16008B、ヒューレットパッカード社製、内側の電極の直径 26.0 mm 、外側の電極の内径 38.0 mm 、外側電極の外径 40.0 mm ）に荷重 7 kg でサンプルを挟み、所定の温度と湿度に調節された恒温恒湿槽（商品名：LH30-13M、ナガノ科学機械製作所社製）中で24時間放置した後、内側電極と対向電極との間に 100 V の電圧を1分間（厚み方向に）印加したときの体積抵抗率 ρ_v を抵抗測定器（商品名：ハイレジスタンスメータHP4339A、ヒューレットパッカード社製）で求めた。このようなリング電極法による体積抵抗率測定法の詳細は、JIS-K6911を参照することができる。体積抵抗率は、相対湿度 30% 、 50% 、 70% 、及び 90% の順に各湿度環境で24時間調湿した後、測定した。

【0051】(6) 表面抵抗率の湿度依存性

本発明において、リング状電極を有するレジシティブセル（商品名：HP16008B、ヒューレットパッカード社製、内側の電極の直径 26.0 mm 、外側の電極の内径 38.0 mm 、外側電極の外径 40.0 mm ）に荷重 7 kg でサンプルを挟み、所定の温度と湿度に調節された恒温恒湿槽（商品名：LH30-13M、ナガノ科学機械製作所社製）中で24時間放置した後、内側電極と外側電極との間に 10 V の電圧を1分間（表面方向に）印加したときの表面抵抗率 ρ_s を抵抗測定器（商品名：ハイレジスタンスメータHP4339A、ヒューレットパッカード社製）で求めた。このようなリング電極法による表面抵抗率測定法の詳細は、JIS-K6911を参照することができる。表面抵抗率は、相対湿度 30% 、 50% 、 70% 、及び 90% の順に各湿度環境で24時間調湿した後、測定した。

【0052】(7) 曇価(HAZE)

曇価は、ヘイズメータ(商品名:Σ80、日本電色工業社製)を用いて測定した。曇価の測定方法の詳細は、JIS-K7015を参照することができる。

(8) 赤外線吸収スペクトル(IR)

赤外線吸収スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計(商品名:FTIR-8200、島津製作所社製)、全反射測定セル(商品名:ATR-8000、島津製作所社製)、及びブリズム(KRS-5、島津製作所社製)*

$$R_{\alpha} = D_{\alpha} / (D_{\alpha} + D_{\beta})$$

【0054】ただし、 $x \text{ cm}^{-1}$ における赤外線吸収スペクトルの吸光度 D_x は、 $x \text{ cm}^{-1}$ における入射光の強度 I_0 と透過光の強度 I から式(11)式より求められ

$$D_x = \log_{10} (I_0 / I)$$

【0056】なお、吸光度を求めるベースラインは、図8のB及びCに示すように、 500 cm^{-1} 付近と 545 cm^{-1} 付近にある山に接線を引き、 D_{β} が極めて大きい場合には、そのように接線を引き、 520 cm^{-1} 付近の山に接線が変わるので、図8のAに示すように、 545 cm^{-1} 付近の山と 520 cm^{-1} 付近の山に接する接線 a_1 、並びに、 520 cm^{-1} 付近の山と 500 cm^{-1} 付近の山に接する接線 a_2 を引きことにより定め、そして、このベースラインに基づいて、 D_{α} 及び D_{β} を求める。

(10) 示差走査熱量測定(DSC)

示差走査熱量測定装置(製品名:DSC30、Mettler社製)とデータプロセッサ(製品名:TCL0A、Mettler社製)とを用い、下記条件によりDSC法によって測定した。

条件:試料重量10mg、測定開始温度30℃、測定終了温度250℃、昇温速度10℃/分

【0057】【実施例1~7、及び比較例2~6】表1に示す組成の樹脂粉末及び添加剤を混合機(川田製作所社製、商品名:スーパーミキサー)に投入して、回転数1000rpmで約5分間充分に攪拌混合した。次いで、得られた混合物を1軸スクリュウ押出機(プラ技研社製)を用いて、ダイス温度240℃で直径約3mm程度にペレット化した。このペレットを230℃でプレス成形直後、20℃で急冷して、厚さ0.25mmのシートを得た。物性の測定結果を表1に示す。

【0058】【実施例8】表1に示す組成の樹脂粉末及び添加剤を用い、プレス成形直後に100℃で急冷した以外は、実施例1~7と同様にして、厚さ0.25mmのシートを得た。物性の測定結果を表1に示す。

【0059】【実施例9及び10】表1に示す組成の樹脂粉末及び添加剤を混合機(川田製作所社製、商品名:スーパーミキサー)に投入して、回転数1000rpmで約5分間充分に攪拌混合した。次いで、得られた混合

*を用いて、ATR法(Attenuated Total Reflectance)により、 400 cm^{-1} から 1000 cm^{-1} の範囲で測定した。

(9) 吸光度比 R_{α}

531 cm^{-1} における赤外線吸収スペクトルの吸光度 D_{α} と、 511 cm^{-1} における赤外線吸収スペクトルの吸光度 D_{β} とから式(1)式より求めた。

【0053】

【数2】

(1)

図る。

【0055】

【数3】

(2)

物を1軸スクリュウ押出機(プラ技研社製)を用いて、ダイス温度240℃で直径約5mm程度にペレット化した。このようにペレット化した原料を1軸スクリュウ押出機(プラ技研社製)を用いて、リップクリアランス0.7mmのT型ダイス(ダイス温度240℃)に供給し、ダイスから押出された熔融樹脂を90℃の冷却ロールによってシートに成形した。物性の測定結果を表1に示す。

【0060】【実施例11】実施例10で得られたシートを140℃に調節したテンタークリップ式延伸機により、縦方向に3.5倍に延伸し、厚さ35 μm の一軸配向フィルムを得た。このフィルムの吸光度比 R_{α} は、0.05であった。物性の測定結果を表1に示す。

【0061】【実施例12】実施例10で得られたシートを140℃に調節したテンタークリップ式延伸機により、縦方向に3.5倍に延伸し、さらに横方向に3.5倍に延伸して、厚さ10 μm の二軸配向フィルムを得た。このフィルムの吸光度比 R_{α} は、0.02であった。物性の測定結果を表1に示す。

【0062】【比較例1】PVDフイルムを230℃でプレス成形した後、20℃で急冷して、厚さ0.25mmのシートを得た。物性の測定結果を表1に示す。

【0063】【比較例7】PVDフイルムを1軸スクリュウ押出機(プラ技研社製)を用いて、リップクリアランス0.7mmのT型ダイス(ダイス温度240℃)に供給し、ダイスから押出された熔融樹脂を90℃の冷却ロールによってシートに成形した。物性の測定結果を表1に示す。

【0064】【比較例8】比較例7で得られたシートを140℃に調節したテンタークリップ式延伸機により、縦方向に3.5倍に延伸して、厚さ35 μm の一軸配向フィルムを得た。このフィルムの吸光度比 R_{α} は、0.97であった。物性の測定結果を表1に示す。

【0065】【比較例9】比較例7で得られたシートを

140℃に調節したテンタークリップ式延伸機により、縦方向に3.5倍に延伸し、さらに、横方向に3.5倍に延伸して、厚さ10μmの二軸配向フィルムを得た。このフィルムの吸光度比R_αは、0.59であった。物*

*性の測定結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

		組 成 (重量部)		体積抵抗率 (Ωcm)			HAZE (%)
		樹 脂	添加剤	平均値	最大値	最小値	
実 施 例	1	PVDF(100)	TBAHS(0.1)	1.3×10^{11}	1.8×10^{11}	9.7×10^{10}	39.9
	2	PVDF(100)	TBAHS(0.3)	3.6×10^{10}	4.9×10^{10}	2.9×10^{10}	38.1
	3	PVDF(100)	TBAHS(0.5)	2.9×10^{10}	3.2×10^{10}	1.4×10^{10}	35.8
	4	PVDF(100)	TBAHS(1.0)	6.3×10^9	8.8×10^9	4.0×10^9	4.9
	5	PVDF(100)	TBAHS(3.0)	1.8×10^9	2.4×10^9	1.2×10^9	2.8
	6	PVDF(100)	TBAHS(5.0)	1.2×10^9	2.0×10^9	9.1×10^8	4.5
	7	VDPP(100)	TBAHS(1.0)	1.0×10^9	1.6×10^9	8.7×10^8	2.0
	8	PVDF(100)	TBAHS(1.0)	1.0×10^{11}	2.2×10^{11}	7.9×10^{10}	10.4
	9	PVDF(100)	TBAHS(0.3)	2.8×10^{11}	3.5×10^{11}	1.8×10^{11}	8.5
	10	PVDF(100)	TBAHS(1.0)	5.3×10^{10}	7.0×10^{10}	4.3×10^{10}	1.3
	11	PVDF(100)	TBAHS(1.0)	1.2×10^{12}	2.7×10^{12}	8.3×10^{11}	1.0
	12	PVDF(100)	TBAHS(1.0)	2.0×10^{12}	4.1×10^{12}	1.1×10^{12}	0.2
比 較 例	1	PVDF(100)	—	3.0×10^{14}	4.8×10^{14}	2.1×10^{14}	46.4
	2	PVDF(100)	TBAHS(15)	8.0×10^8	3.5×10^9	2.6×10^8	25.5
	3	PVDF(100)	TEABr(1.0)	5.4×10^{12}	1.1×10^{13}	2.4×10^{12}	53.7
	4	PVDF(100)	TBABr(1.0)	2.7×10^{11}	5.6×10^{11}	1.3×10^{11}	43.1
	5	PVDF(100)	TEACl(1.0)	6.8×10^{12}	1.3×10^{13}	4.3×10^{12}	59.5
	6	PVDF(100)	MACl(1.0)	2.2×10^{12}	4.5×10^{12}	1.0×10^{12}	58.0
	7	PVDF(100)	—	2.4×10^{14}	4.2×10^{14}	1.8×10^{14}	42.6
	8	PVDF(100)	—	5.2×10^{14}	7.7×10^{14}	2.3×10^{14}	4.6
	9	PVDF(100)	—	8.1×10^{14}	2.8×10^{15}	3.7×10^{14}	3.2

【0067】脚注：

(1) PVDF：ポリフッ化ビニリデン〔呉羽化学工業(株)製、KF#1000〕

(2) VDPP：フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体〔呉羽化学工業(株)製、KF#2300〕

(3) TBAHS： $(C_4H_9)_4NHSO_3$ 〔富山薬品工業(株)製〕

(4) TEABr： $(C_2H_5)_4NBr$ 〔和光純薬(株)製〕

(5) TBABr： $[CH_3(C_2H_5)_3]NBr$ 〔和光純薬(株)製〕

(6) TEACl： $(C_2H_5)_4NCl$ 〔和光純薬(株)製〕

(7) MACl： CH_3NH_3Cl 〔和光純薬(株)製〕

【0068】表1の結果から明らかなように、本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物(実施例1~10)は、体積抵抗率が適度に低く、バラツキも少なく、しかも曇価が小さいものである。また、本発明のポリフッ化

ビニリデン系樹脂組成物は、配合割合や成形条件を選択することにより、曇価を著しく小さくすることができる(実施例4~10)。さらに、実施例1~10において、試料中に凝集物やフィッシュアイは観察されず、添加剤のブリードアウトも観察されなかった。

【0069】これに対して、添加剤がない場合(比較例1及び7)、化合物(B)の配合割合が大きすぎる場合(比較例2)、本発明の化合物(B)以外の添加剤を添加した場合(比較例3~6)には、いずれも不満足な結果しか得ることができない。特に比較例2~6では、バレット化の際に樹脂組成物が褐色に着色し、分解発泡した。したがって、表1に示されている比較例2~6の物性は、着色発泡シートについての測定値である。また、比較例3~6のプレスシートは、アンモニア臭がした。

【0070】ヤング率の測定

実施例1~6、及び比較例1で調製した各サンプルを用いてヤング率を測定した。結果を図1に示す。図1から明らかなように、TBAHSの添加量が大きくなるに従

って、シート中のヤング率が急激に低下する傾向を示す。

HAZEの測定

実施例1～6、及び比較例1で調製した各サンプルを用いてHAZEを測定した。結果を図2に示す。図2から明らかなように、TBAHSの添加量が大きくなると、シート中のHAZEが急激に小さくなり透明性が増す傾向を示す。

R_αの測定

実施例1～5、及び比較例1で調製した各サンプルを用いてR_αを測定した。結果を図3に示す。図3から明らかなように、TBAHSの添加量が大きくなると、シート中のR_αは急激に小さくなる傾向を示す。

【0071】DSC測定1

実施例2、実施例4、実施例5、及び比較例1で調製した各サンプルを用いてDSC測定を行った。結果を図4に示す。図4から明らかなように、実施例2、実施例4、及び実施例5のDSCチャートには、185～200℃の範囲に、比較例1には見られないピークが観察される。

DSC測定2

実施例4及び実施例8で調製した各サンプルを用いてDSCを測定した。結果を図5に示す。図5から明らかなように、プレス成形後に徐冷した実施例8のDSCチャートでは、実施例4で見られる185～200℃の範囲のピークが消失する。

【0072】体積抵抗率の測定

実施例10で調製したサンプルを用いて、体積抵抗率の湿度依存性を測定した。結果を図6に示す。図6から明らかなように、本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物から得られたシートは、体積抵抗率の湿度依存性が小さい。

表面抵抗率の測定

実施例10で調製したサンプルを用いて、表面抵抗率の湿度依存性を測定した。結果を図7に示す。図7から明らかなように、本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物から得られたシートは、表面抵抗率の湿度依存性が小さい。

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、 $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内で所望の体積抵抗率を安定して均一に精度よく発揮することができ、環境湿度変化による体積抵抗率と表面抵抗率の変化が小さいポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物が提供される。このポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を用いて、チューブ、シート、ファイバー、射出成形物などの半導電性成形物を得ることができる。ま

た、本発明によれば、曇価が低い、透明性に優れるポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物が提供される。このポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を用いて、チューブ、シート、ファイバー、射出成形物などの透明性成形物を得ることができる。

【0074】本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、半導電分野としては、電子写真方式の画像形成装置における帯電ロール、転写ロール、現像ロール、帯電ベルト、除電ベルトなどの荷電制御部材の少なくとも表面層を形成する材料として好適である。ロール状部材としては、芯金上に直接または他の樹脂層及び、またはゴム層を介して、最外層にポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物層が形成されたものが挙げられる。また、本発明の樹脂組成物は、電子部品包装材料（例えば、フィルム、袋、容器）、壁紙、OA機器外装材、帯電防止の間仕切り、粉体塗装材の搬送チューブなどの各種荷電制御部材として好適である。本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、透明性分野として、光ファイバー、光ファイバーの鞘成分、光学レンズ、窓ガラス、窓ガラス保護材、ディスプレイ保護材、CRT保護材、太陽電池の透光材、照明のカバーなどの光学部材として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1～6、及び比較例1で調製した各サンプルのヤング率を、テトラブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェート（TBAHS）の添加量との関係で示した図である。

【図2】図2は、実施例1～6及び比較例1で調製した各サンプルの曇価をTBAHSの添加量との関係で示した図である。

【図3】図3は、実施例1～5及び比較例1で調製した各サンプルのR_αをTBAHSの添加量との関係で示した図である。

【図4】図4は、実施例2、実施例4、実施例5、及び比較例1で調製した各サンプルを用いて、DSC測定を行った結果を示す図である。

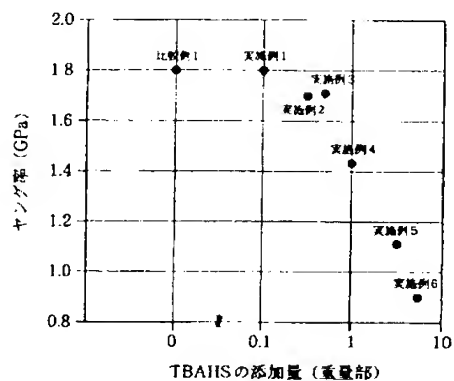
【図5】図5は、実施例4及び実施例8で調製した各サンプルを用いて、DSC測定を行った結果を示す図である。

【図6】図6は、実施例10で調製したサンプルを用いて、体積抵抗率を湿度との関係で示した図である。

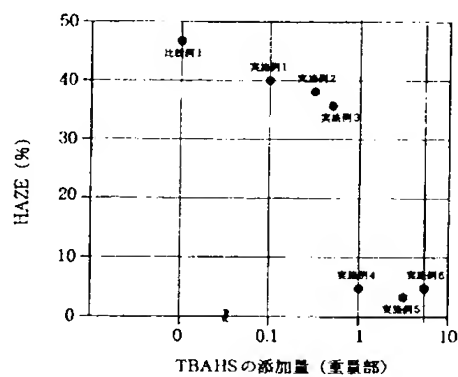
【図7】図7は、実施例10で調製したサンプルを用いて、表面抵抗率を湿度との関係で示した図である。

【図8】図8は、赤外線吸収スペクトルの吸光度を求めるベースラインの確定法を示す図である。

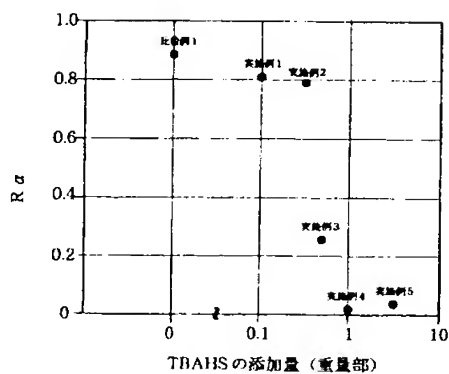
【図1】



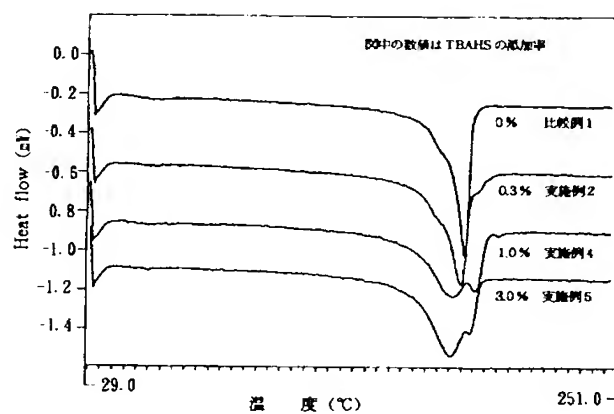
【図2】



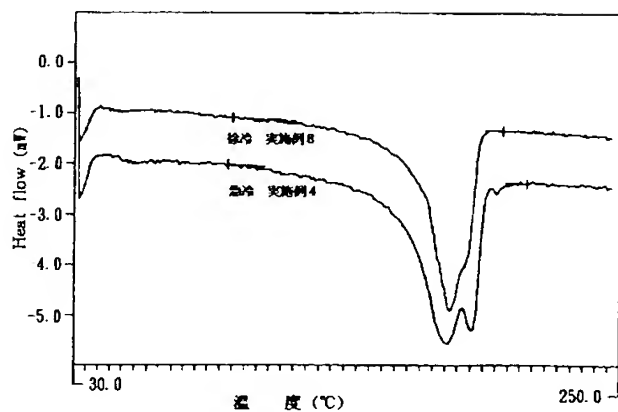
【図3】



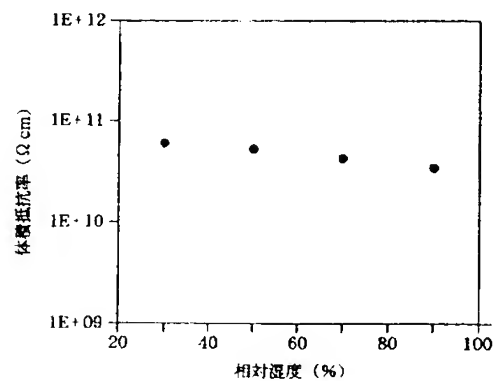
【図4】



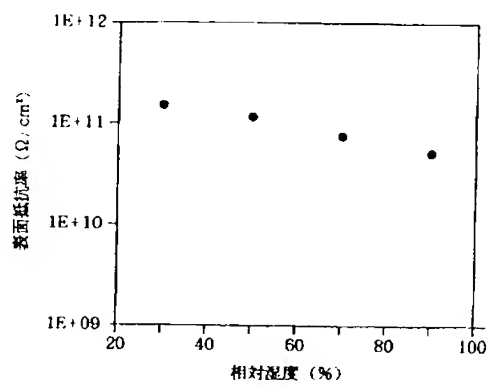
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

